

CROWN ETHER POLYMER

Publication number: JP61207414

Publication date: 1986-09-13

Inventor: OKAHARA MITSUO; IKEDA ISAO; NAKATSUJI YOJI

Applicant: AJINOMOTO KK; MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO

Classification:

- International: *C07D323/00; C08F20/00; C08F20/52; C08F20/58; C07D323/00; C08F20/00; (IPC1-7): C07D323/00; C08F20/58*

- european:

Application number: JP19850047958 19850311

Priority number(s): JP19850047958 19850311

Report a data error here

Abstract of JP61207414

PURPOSE:A crown ether polymer excellent in mechanical strength, film formability, adsorptivity of metal ions, etc., obtained with (meth)acrylic acid and radical-polymerizing the product.

CONSTITUTION:A vinyl crown ether monomer of formula I (wherein R<1> is H or methyl, R<2> is H or a 1-5C alkyl and n is 1-5) is obtained by reacting an aminomethyl crown ether with (meth)acryloyl chloride in the presence of an alkali. This vinyl crown ether monomer is polymerized by a process such as radical polymerization to obtain a vinyl crown ether polymer, MW of 3,000-2,000,000, having a polymer chain of formula II (wherein m is an integer). The obtained vinyl crown ether polymer can be suitably used in the fields of organic synthesis, separation and analysis, biochemistry, medicines, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-207414

⑪ Int. Cl.⁴
C 08 F 20/58
// C 07 D 323/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8319-4J

7822-4C

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 クラウンエーテル重合体

⑮ 特 願 昭60-47958

⑯ 出 願 昭60(1985)3月11日

⑰ 発 明 者 岡 原 光 男 川西市湯山台1-9-5
⑰ 発 明 者 池 田 功 吹田市垂水町1-16-12
⑰ 発 明 者 中 辻 洋 司 大阪市住吉区苅田6-11-50
⑰ 出 願 人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号
⑰ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

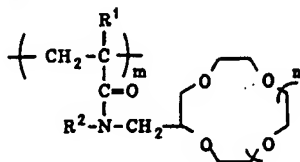
明 細 書

1. 発明の名称

クラウンエーテル重合体

2. 特許請求の範囲

一般式



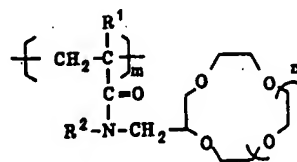
重合鎖を有する分子重3000~200万の
で示されるビニルクラウンエーテル重合体。

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を、R²は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を、それぞれ表し、mは整数であり、nは1~5の整数である。)

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、下記一般式で表わされるビニルクラウンエーテル重合体に関する。



(式中 R¹ は水素原子又はメチル基を R² は水素原子又は炭素1~5のアルキル基をそれぞれ表し、mは整数であり n は1~5の整数である。)

クラウンエーテル化合物は、種々の陽イオンに対して錯形成能を有することから、有機合成、分離分析、生化学、医薬品等広い分野にわたり利用され始めており、工業的に興味深い化合物である。

従来の技術

低分子のクラウン化合物は毒性についての懸念があったり、水や有機溶媒への溶解性が大きいために、その用途が制限されるとともに、工業的には、回収循環使用等が煩雑になり経済的に不利になるなどの問題がある。最近、これらの問題を解決するためにクラウン化合物を高分子化することが注目され、広範に研究されてきている。例えば

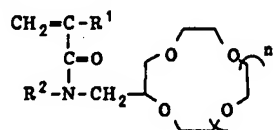
それぞれ互いに縮合しうる異なる官能基をもつクラウンエーテル2種を縮合させて得る重縮合ポリマーがあるが、一般に重縮合型ポリマーはクラウン環が主鎖中に固定化されるために自由度が低下し、重要な機能である金属イオンの吸着能が劣ったものしか得られないのがふつりである。一方、ビニル基を持つクラウンエーテルを重合して得るビニル重合型ポリマーは、クラウン環をポリマーの側鎖に有するため自由度が大きく、隣接するクラウン環の協同効果による錯形成の選択性の増加が期待される。しかしながら、ビニル重合型クラウンエーテルポリマーとしては、これまで芳香環を持つ、いわゆるベンゾクラウンエーテル型で構成されたものしか得られていない。

発明が解決しようとする問題点

芳香環を持つクラウンエーテルポリマーは、その大きな立体障害により、ビニル重合がうまく進行しない、あるいは機械的強度が弱く、成膜性が乏しい、あるいはビニルモノマーの合成に多段階の反応を要するなどのほか、クラウン環自体の錯

は、アミノメチルクラウンエーテルのアミノ基をアクリル酸もしくはメタクリル酸残基でアシル化したものである。

すなわち、一般式



で示される。

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を、 R^2 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、それぞれ表し、 n は1～5の整数である。)

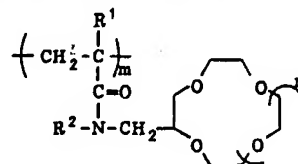
R^2 で表される低級アルキル基としては、例えば直鎖状のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基や分岐状のイソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基等があるが、合成および精製が極めて容易である点から、上記一般式中、 R^1 が水素原子、 R^2 がエチル基で $n=2, 3$ のものを好ましい例としてあげることができる。

本発明に用いるビニルクラウンエーテル単量体は、次式に示すように、アミノメチルクラウンエ

形成能、選択性も幾分低いため、必ずしも、実用的に満足すべき性能が得られない難点がある。

また一方、例えばクロロメチル化スチレン-ジビニルベンゼン共重合樹脂と官能基(-OH, -NH₂, -COOHなど)を持つクラウン化合物を反応させて、高分子クラウン化合物を得ることもできるが、クラウン環の高度導入は難しく、環の協同効果は期待できない上、形態の変更ができない不便がある。

そこで本発明者らは鋭意検討した結果、一般式



(重合鎖を有する分子重量3000～20000)

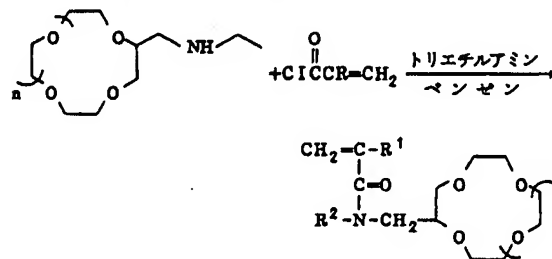
で示されるビニルクラウンエーテル重合体により前記問題点を一挙に解決し、本発明を完成するに至った。

問題点を解決するための手段

ビニルクラウンエーテル単量体

本発明で用いるビニルクラウンエーテル単量体

ーテルを水又は有機溶媒中、アルカリの存在下アクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドと通常の Schotten-Baumann 法により容易に得ることができる。また、その原料となるアミノメチルクラウンエーテルも公知方法(特開昭58-57377号明細書参照)により容易に得られる。

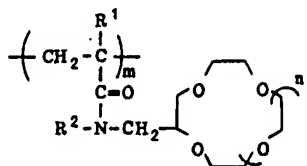


反応は0～50℃望ましくは0～15℃の低温度で行い、特に反応終了後における溶媒の留去などの際には、加熱による重合を避けるのが望ましい。アクリル酸クロリドあるいはメタクリル酸クロリドの使用量は、アミノメチルクラウンエーテルに対して1.0～1.5モル倍とするのが適当である。

クラウンエーテル重合体

本発明におけるクラウンエーテル重合体は、

一般式



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を、 R^2 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、それぞれ表し、 m は整数であり、 n は1～5の整数である。重合鎖を有する分子量3000～20000)で示されるビニルクラウンエーテル重合体で、先に示したビニルクラウンエーテル単量体の重合により得られる。すなわち、ラジカル重合等通常のビニル重合法によって容易に重合体を得られる。例えば、ラジカル開始剤として、AIBNのようなアゾ化合物や、過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物を使用してラジカル重合させ高重合度ポリマーを得ることができる。また電子線照射等によっても重合可能である。

間反応させた。反応終了後、中和して塩を分別し、少量のベンゼンで洗浄した。母液より溶媒を、熱をかけずに減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて、ヘキサン-アセトン(85対15体積比)を展開溶媒として精製し、3.41gの無色油状のビニルクラウンエーテルを得た。収率は78%であった。

実施例-1

封管用アンプルに参考例1で得られたモノマー(I) 1.50gをとり、ベンゼン2.5mlを加え、次にこれにAIBN 1gのベンゼン(0.5ml)溶液を加え、鹽素置換を行い、封管し、70℃で84時間重合を行った。加熱後、開封してヘキサンに攪拌下注ぎ込み、沈殿したポリマーを分別し、60℃で5時間減圧乾燥した。その結果、1.21gの白色固体ポリマーを得た(収率81%)。

以下、同様にしてモノマー(I)の濃度を変え、また、モノマー(I)とスチレン(II)との共重合を行い、得られた結果を表1に示した。

表1から明らかなように、ホモポリマーは80

また、エチレン等のオレフィン、スチレン、などの芳香族ビニルモノマー、メタクリル酸メチルのようなアクリル酸あるいはメタクリル酸エステル、酢酸ビニルのようなビニルエステル等、異種ビニルモノマーとも共重合した重合体を得ることができる。

作 用

本発明のクラウンエーテル重合体は、通常のラジカル重合法によって単量体から容易にポリマーを得ることができる。クラウンエーテル重合体は機械的強度も強く、かつ金属イオンの吸着能の優れた共重合体である。

参考例1(ビニルクラウンモノマーの合成例)

エチルアミノメチル-15-クラウン-5,4g(14mmol)、トリエチルアミン1.75g(16.8mmol)ベンゼン60mlを100ml3つ口フラスコにとり、水浴上8℃以下でアクリル酸クロリド1.57g(16.8mmol)のベンゼン(10ml)溶液を攪拌下1時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、徐々に室温に戻しながらさらに10時

～90%の収率でいずれも白色(又は淡黄色)の固体として得られた。赤外線吸収分光分析(IR)では、モノマーの二重結合に起因する1620 cm^{-1} の吸収帯は消失し、プロトン核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)により得られたシグナルはブロードとなり、オレフィン水素のシグナルは認められなかった。これらのポリマーはベンゼンの他、塩化メチレン、クロロホルムなどに可溶である。スチレンとのコポリマーの場合、 $^1\text{H-NMR}$ で、スチレンモノマーのフェニル水素に帰属されると考えられる小さなシグナルが見られるが、これはモノマーが完全に除去されないためであろう。分子量は蒸気圧平衡法(日立115型分子量測定装置)を用いて行ったが、ほとんどのポリマーは数平均分子量35000～40000程度の結果が得られた。

表 1 実施例 (溶液重合) a)

順	モノマー	仕込み モノマー(g)	ベンゼン(ml)	収量(%)	分子量	クラウンユニット 1ヶ当たりのステ レンユニット数
1	(I)	1.50	3	1.21(81)	40000	—
2	(I)	1.00	3	0.95(95)	—	—
3	(I)	1.00	4	0.89(89)	37000	—
4	(I)	1.00	5	0.80(80)	—	—
5	(I)+(II)	1.00-0.47	4	0.58(29)	40000	—
6	(I)+(II)	1.00-1.00	4	0.47(24)	—	4.7

a) 温度70℃、時間84h

b) 数平均分子量、蒸気圧平衡法による(標準試料 ピベンジン)

c) 塩素含量より算出

実施例 - 2

アルカリカチオン抽出量

実施例 - 1 で得られた(I)のポリマーのアルカリカチオン抽出能を Pedersen の方法に従って調べ、モデル化合物(III)と比較し、その結果を表 2 に示した。なお、モデル化合物(III)は、エチルアミノメチル-15-クラウン-5とプロピオン酸クロリドを実施例-1と同様にトリエチルアミンの存在下ベンゼン溶液中で合成したもので、表 3 にそのスペクトルデータおよび元素分析結果を示した。

表 4 から明らかなように、 Li^+ 、 Na^+ のようなイオン半径の小さなカチオン抽出能は、モデル化合物(III)も本発明のポリマー(I)もほとんど差がない。一方、 K^+ よりも大きなカチオンに対しては両者の間で大きな差異が認められる。これは既に報告されているクラウンポリマーの場合と同様に隣接するクラウン環の協同効果によるもので、大きなサイズのカチオンに対して 1 : 2 錯体を形成するためと考えられる。

表 2 アルカリカチオンの抽出結果
(水層から塩化メチレン層へ 22℃) a)

クラウンエーテル	抽出率(%) b)				
	Li^+	Na^+	K^+	Bb^+	Ca^+
モデル(III)	3	25	12	8	7
ポリマー(I)	5	23	36	30	20

a) [ピクリン酸] = $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [金属水酸化物] = $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [クラウンユニット] = $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b) コントロール基準

表 3 モデル化合物のスペクトルデータ元素分析結果及び錯安定定数

	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ	質量分析 (m/e)	IRでの吸収 cm^{-1}	元素分析値 計算値	$\log K$
参考例	1.10(t, 3H)	333(M^+)	2930	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ $\text{Na}^+ : 271$	
モデル化合物(III)	1.14(t, 3H)	276(22)	2860	C 57.05(57.64)	
	2.08-2.68(m, 2H)	219(12)	1640	H 9.53(9.37)	$\text{K}^+ : 291$
	2.82-4.06(m, 23H)	114(27)	1450	N 4.15(4.20)	
		87(100)	1110		
		58(90)			
		45(37)			

発明の効果

本発明のクラウンエーテル重合体は機械的強度が強く、成膜性が良い。金属イオンの捕捉能が優れた重合体である。

出 願 人 味の素株式会社